

PRODUCTION OF CARBONIZATION PRODUCT

Patent Number: JP11286687

Publication date: 1999-10-19

Inventor(s): SATO TORU; IMADA MASATAKA

Applicant(s): TOKUYAMA CORP

Requested Patent: JP11286687

Application Number: JP19980090482 19980402

Priority Number(s):

IPC Classification: C10B53/00 ; C01B7/01 ; C04B7/44 ; C10B57/08

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a carbonization product while preventing the damage to the inner wall of a decomposition apparatus by mixing a chlorinated plastic with a carbonization product obtd. by the thermal decomposition of a chlorinated plastic and then decomposing the mixture.

SOLUTION: 100 pts.wt. chlorinated plastic is mixed with 3-300 pts.wt., pref. 5-200 pts.wt., still pref. 5-50 pts.wt., carbonization product obtd. by the thermal decomposition of a chlorinated plastic and having an average particle size of 0.01-2 mm, pref. 0.02-1 mm, under such mixing conditions that the surface of the chlorinated plastic slightly melts. The resulting mixture is fed to a thermal decomposition oven such as a rotary kiln, a fluidized bed oven, or a vertical oven at a decomposed in an inert gas atmosphere at 250-350 deg.C for 5 min to 5 hr, pref. 10-60 min. The resulting hydrogen chloride is subjected to oxychlorination reaction with ethylene to give ethylene dichloride.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

X
HCl is reacted w/ ethylene to
form ethylene dichloride

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286687

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁸
C 10 B 53/00
C 01 B 7/01
C 04 B 7/44
C 10 B 57/08

識別記号

F I
C 10 B 53/00
C 01 B 7/01
C 04 B 7/44
C 10 B 57/08

B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平10-90482

(22) 出願日 平成10年(1998)4月2日

(71) 出願人 000003182
株式会社トクヤマ
山口県徳山市御影町1番1号
(72) 発明者 佐藤 亨
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内
(72) 発明者 今田 正隆
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(54) 【発明の名称】 炭化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素含有プラスチックの熱分解を効率的に実施し、炭化物を得る方法を提供する。

【解決手段】 塩素含有プラスチックを熱分解して炭化物を製造するに際し、該塩素含有プラスチックを塩素含有プラスチックの熱分解により得られる炭化物粉と混合した状態で熱分解に供することを特徴とする炭化物の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有プラスチックを熱分解して炭化物を製造するに際し、該塩素含有プラスチックを塩素含有プラスチックの熱分解により得られる炭化物粉と混合した状態で熱分解に供することを特徴とする炭化物の製造方法。

【請求項2】 請求項1の塩素含有プラスチックの熱分解によって生成する塩化水素をエチレンとオキシクロリネーション反応せしめることを特徴とするエチレンジクロライドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は塩化ビニル等の塩素含有プラスチックの熱分解により炭化物（脱塩化水素残留物）を製造するための新規な方法および該方法によって得られた炭化物を燃料の一部として利用するセメントの新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポリ塩化ビニル等の塩素含有プラスチックを含む廃棄物が多量に排出され、その廃棄量も増加の一途を辿っている。このような廃棄物の大部分は単純に焼却されるか、直接埋立て処分されている。かかる廃棄物の中に含まれるポリ塩化ビニルなどの塩素含有プラスチックの処理量も多大な量となるものと推定される。

【0003】 これら塩素を含むプラスチックを単純に焼却処分した場合には、焼却の際、発生する塩化水素やダイオキシン等の有害物質がそのまま大気に放出される可能性がある。一方、単純埋立ては用地の確保および資源再利用の点から問題となっている。

【0004】 そこで、近年これらの廃棄物を熱分解し、その中の有効成分を炭化物として回収、再利用することが検討されている。

【0005】 塩素含有プラスチックは熱分解性を高めるために、一般に粉碎された塩素含有プラスチックとして処理されるが、熱分解処理において表面が溶融して相互に固着し、熱分解率を低下せしめるという問題がある。また、熱分解処理が完了するにしたがって炭化により硬化するという現象を生じる。

【0006】 そのため、塩素含有プラスチックの熱分解処理においては、該塩素含有プラスチックをポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂に同伴させて分解装置に導入して間接加熱を行うことにより、熱可塑性樹脂の溶融体を熱媒体として熱の伝達性を改良し、熱分解率を向上せしめる方法、塩素含有プラスチックと砂とを混合し、分解装置に導入して不活性ガス雰囲気下に加熱を行うことにより、塩素含有プラスチック相互の固着を防止し、熱分解率を向上せしめると共に装置内壁への塩素含有プラスチックの固着を防止する方法などが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱可塑性樹脂を熱媒体とする方法においては、塩素含有プラスチック以外に熱可塑性樹脂も同時に熱分解処理せざるを得ず、エネルギー的に不利がある。

【0008】 また、砂を混合して固着を防止する方法にあっては、熱分解により得られる炭化物は砂との混合状態で得られ、かかる混合状態で燃料として使用された後、砂は回収され、熱分解に再使用される。そのため、該砂としては、分離が比較的簡単な数ミリ単位の大きさの砂が使用される。ところが、この程度の砂は、質量が大きく、分解装置としてロータリーキルンの如き、被処理物の流動を伴う装置を使用した場合、装置の内壁の損傷が激しく、該損傷を防止するために耐摩耗性を有する高価な材質を使用する必要とすることもある。また、塩素含有プラスチックの固着を防止するために必要な砂の重量比は比較的多く、これらを搬送するために多くのエネルギーを必要とするばかりでなく、燃焼後に該砂を分離回収するという工程が必要であり、処理工事が複雑化する。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明らは、上記従来の方法の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた。その結果、塩素含有プラスチックを熱分解して得られる炭化物の粉状体である炭化物粉が、熱分解時における塩素含有プラスチック表面への付着性が良好であり、これを塩素含有プラスチックと混合して熱分解することにより、該炭化物粉が該塩素含有プラスチックの同士の固着及び装置内壁への付着を効果的に防止でき、高い分解率を達成し得ること、また、連続して熱分解を行う場合には、熱分解により得られる炭化物粉を使用することにより、別途固着、付着防止のための粉を準備しなくとも、製造された炭化物でこれを賄うことができること、更には、該炭化物粉は、前記被処理物の流動を伴う装置を使用して処理を行う場合でも、砂と比較して装置内壁の損傷を極めて低く抑えることができるを見い出し、本発明を提案するに至った。

【0010】 即ち、本発明は、塩素含有プラスチックを熱分解して炭化物を製造するに際し、該塩素含有プラスチックを塩素含有プラスチックの熱分解により得られた炭化物粉と混合した状態で熱分解に供することを特徴とする炭化物の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明において、被分解物である塩素含有プラスチックは、公知の塩素含有プラスチックが特に制限なく使用される。また、該塩素含有プラスチックが大容積を有する場合は、粉碎、切削等の手段により小片状としたものが好適に使用される。

【0012】 上記塩素含有プラスチックを具体的に示せば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ

エチレン等の塩素化ポリオレフィンなどが挙げられる。これらの塩素含有プラスチックのうちポリ塩化ビニルについて本発明は特に好適に使用される。また、塩素含有プラスチックの形状、大きさは特に制限されない。例えば、形状としては、粉碎によって得られる不定形状の他、球状、円柱状、角柱状、立方体、扁平状等任意の形状のものが使用される。これらの形状以外に、塩素含有プラスチックとして、フィルムの如き嵩高いものを圧縮成形して塊状化したものも使用することができる。

【0013】また、大きさは、一般に不定形状、球状、円柱状、角柱状、立方体のように比較的厚みがある場合、測定される最大長、いわゆる長径が1~30mm、好ましくは2~5mmのものが、また、厚みが30mm以下の扁平状である場合、長径が200mm以下、好ましくは100mm以下のものが好適に使用される。

【0014】本発明において、上記塩素含有プラスチックは、炭化物粉と混合した状態で熱分解することが最大の特徴である。

【0015】一般に塩素含有プラスチックの熱分解は、ロータリーキルンのような分解炉において分解温度に加熱することにより実施されるが、前記したように、塩素含有プラスチックを単独で該分解炉に供給した場合は、塩素含有プラスチック同士の固着により分解率が大幅に低下するばかりでなく、分解炉の内壁にも付着し、熱伝導率の低下や、収率の低下を招く。また、かかる固着、付着を防止するために、塩素含有プラスチックを砂と共に分解炉に供給する方法によれば、砂の粒径の大きいこと、質量の大きいこと等に起因して、かかる固着、付着を防止するためには多量の砂を必要とし、それによって一定の塩素含有プラスチックを処理する場合の取扱い量の増大、率いてはエネルギーコストの増大、装置の摩耗量の増大等を招く。

【0016】これに対して、塩素含有プラスチックの分解時の固着、付着防止に、炭化物粉を使用する場合は、比重も小さく付着活性が高いために少量の添加で十分な効果を発揮すると共に、塩素含有プラスチックの熱分解を連続して行う場合は、スタート時にかかる固着、付着を防止し得る粉を一時使用するだけで、その後は別途添加剤を準備することなく、得られた炭化物の一部を粉碎して使用することによってこれを防うことができ、極めて経済的に塩素含有プラスチックを処理することができる。

【0017】上記スタート時に塩素含有プラスチックと混合する粉は塩素含有プラスチックの固着、付着を防止可能なものであれば特に制限されない。例えば、別途製造された炭化物粉、セメントクリンカー粉、コークス粉等が好適に使用される。

【0018】本発明において、炭化物粉は平均粒子径が、0.01~2mm、好ましくは0.02~1mmが好適であり、かかる大きさの炭化物粉は、熱分解によって得

られる炭化物を公知の粉碎機によって粉碎することにより得ることができる。

【0019】上記炭化物粉の塩素含有プラスチックに対する混合量は、その粒子の大きさ等によって異なるため、一概に限定することはできないが、一般に、塩素含有プラスチック100重量部に対して3~300重量部、好ましくは、5~200重量部、更に好ましくは5~50重量部である。上記添加量が3重量部より少ない場合は、前記固着、付着の防止に十分な効果を発揮する事が困難となり、逆に、上記範囲より多い場合は、効果は頭打ちとなり、経済的に不利となる。

【0020】本発明において、塩素含有プラスチックと炭化物粉との混合は、熱分解に供されるまでに実施されることが好ましく、特に好ましくは、前記熱分解炉に供される前に予備混合を行うことが、効果的である。上記予備混合は、ミル、攪拌羽根付き混合機等公知の乾式混合機を使用して実施することができる。この場合、好ましくは、塩素含有プラスチックの表面が僅かに溶融する条件下、例えば、ポリ塩化ビニル片の場合、約100~200°Cの温度下に上記混合を行うことが該塩素含有プラスチック表面に炭化物粉を確実に付着せしめる事ができ好ましい。

【0021】本発明において、熱分解条件は、公知の条件が特に制限なく採用される。例えば、ポリ塩化ビニルの場合、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、250~350°Cの温度で加熱する方法が一般に採用される。また、上記分解反応の実施は、公知の熱分解炉を使用して実施する事が可能である。例えば、ロータリーキルン、流動床炉、堅型炉等の炉が挙げられる。そのうち、ロータリーキルンが熱分解反応の安定性、効率等の点で好適に使用される。塩素含有プラスチックは、熱分解により主なガスとして塩化水素を放出し、本発明の目的物である実質的に塩素を含有しない炭化物が得られる。

【0022】本発明において、塩素含有プラスチックと炭化物粉とは、好ましくは、予め混合されて熱分解炉に供給される。該熱分解炉中で所用時間滞留せしめることによって、塩素含有プラスチックは熱分解され、炭化物と塩化水素とに分解される。

【0023】上記熱分解炉における塩素含有プラスチックの処理時間は、熱分解の設定温度、塩素含有プラスチックの大きさ等によって多少異なるが、一般に、5分~5時間、好ましくは10~60分程度である。

【0024】本発明において副生するガスは、主として塩化水素ガスであり、該ガスは、公知の方法、例えば、活性炭による吸着、苛性ソーダ水溶液を代表とするアルカリ水溶液に吸収せしめることによって除外すれば良い。勿論、除外することなく精製して他の工程、例えば、塩酸水溶液の調製、エチレンと塩酸とのオキシクロリネーション反応によるエチレンジクロライドの製法、アセチレンとの気相反応による塩化ビニルモノマーの製

造などに使用することも可能である。

【0025】特に、オキシクロリネーションによるエチレンジクロライドの製造のように、最終的に塩素がポリ塩化ビニルの如き塩素含有プラスチックに使用される場合、大きな意味で捉えると、塩素含有プラスチックのリサイクルシステムを構築することができる。

【0026】上記方法によって得られた炭化物は、燃料として有用であり、種々の燃焼炉の燃料として使用することができる。

【0027】例えば、これをセメント製造工程におけるセメント原料を焼成するための焼成用燃料供給部より、燃料の一部として供給することによりその全量を処理することが可能で、しかも、得られるセメントクリンカーの品質に全く悪影響を与えないという優れた工程を実現できる。

【0028】上記工程において、炭化物粉は、セメント焼成用キルンの窯尻に設けられた燃料供給部に存在する主バーナーに供給する燃料と混合して供給するか、該主バーナーの近辺に別途バーナーを設けて気流により供給することによって、燃料の一部として使用される。

【0029】上記炭化物を燃料として使用する際、粉碎をすることが望ましい。また、燃料として石炭を使用する場合は、炭化物の粉碎を該石炭と共に、石炭と一緒に燃料として供給する態様がより望ましい。

【0030】上記炭化物の使用量は、多少増減しても得られるセメントクリンカーの品質には影響を与えることはないが、一般には、主燃料の90%以下、好ましくは70%以下、更に好ましくは1~50%となるように調整することが望ましい。

【0031】尚、塩素含有プラスチックの使用量にもよるが、セメント製造工程が存在する一地域における廃アラスチックに占める塩素含有プラスチックの量はセメント製造工程の主燃料に対して微々たるものであり、通常は、その全量を該燃料の一部とすることができます、クローズドの処理システムが構築可能である。

【0032】また、得られた炭化物は微量ではあるが塩素分を含有する場合がある。この場合、該炭化物のセメント焼成用キルンでの燃焼域において該塩素分が蓄積するのを防止するため、該セメント焼成用キルンの窯尻から雰囲気ガスを一部、例えば、0.1~数%を抽気することが好ましい。

【0033】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の炭化物の製造方法によれば、塩素含有プラスチックの熱分解時に、塩素含有プラスチックを熱分解して得られた炭化物粉を使用することにより、極めて経済的に、しかも、該塩素含有プラスチックを極めて高い熱分解率で、効率よく炭化物に変換することができる。

【0034】また、本発明の方法により得られた炭化物は、種々の燃料として有用である。特に、上記炭化物をセメント製造工程におけるセメント原料の焼成用燃料の一部として使用することにより、得られるセメントの品質に影響を与えることなく、塩素含有プラスチックを極めて効率的に処理することができるクローズドの処理システムの実現が可能となり、塩化ビニル片等の塩素含有プラスチックの処理において、その工業的意義は極めて大きいものであるといえる。

【0035】

【実施例】以下、本発明をより具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】実施例1~6

20A硬質ガラス製反応管（内径20mm）に長径2~3mmに粉碎された不定形の硬質ポリ塩化ビニル片（PVC片）とポリ塩化ビニル片を熱分解して得られた平均粒子径0.5mmの炭化物粉とを表1に示す割合で配合し、予混合した後、該反応管を環状電気炉にて外部より表1に示す温度に加熱して熱分解を実施した。反応管は、1分間に2回転させながら、表1に示す処理時間で処理して熱分解を完了した。

【0037】但し、実施例1では、ポリ塩化ビニルを別途電気炉で350°C、窒素雰囲気下で熱分解して製造した炭化物を粉碎して使用し、実施例2~実施例6は、それぞれ前の番号の実施例で得られた炭化物を粉碎して使用した。

【0038】上記の処理で発生した分解排ガスは、ガス吸收瓶にて吸収・中和滴定を行い、塩化水素量を測定した。また、得られた炭化物を冷却後、その重量測定し、更に蛍光X線分析によって該炭化物に含まれる残留塩素の分析を実施した。

【0039】結果を表1に併せて示す。

【0040】

【表1】

表1

	混合量		処理温度 (°C)	処理時間 (分)	炭化物の重 量 (g)	分解排ガス 中のHCl (g)	炭化物の 残留塩素 含有率 (%)
	PVC片 (g)	炭化物粉 (g)					
実施例1	1.0	1.0	350	20	1.3	0.55	0.20
実施例2	1.0	1.0	350	10	1.5	0.53	0.29
実施例3	1.0	1.0	300	20	1.4	0.52	0.39
実施例4	1.0	1.0	300	10	1.5	0.52	0.62
実施例5	1.0	0.5	350	20	0.8	0.54	0.28
実施例6	1.0	0.5	300	20	1.0	0.50	0.86

【0041】上記実施例では、バッチ操作で熱分解を行う例を示したが、バッチ操作を繰り返すか或いは連続的に熱分解を行う場合には、得られた炭化物の一部を粉碎して炭化物粉として使用できることは、本実施例より当然推測されることである。

【0042】比較例1

実施例1において、炭化物粉を添加しなかった以外は同様にして硬質ポリ塩化ビニル片を熱分解を実施した。

【0043】上記の処理で発生した分解排ガスは、ガス吸収瓶にて吸収・中和滴定を行い、塩化水素量を測定した結果、0.46gであった。

【0044】また、得られた炭化物は冷却後、重量測定し、更に蛍光X線分析によって残留塩素の分析を実施した。その結果、重量は0.35gであり、残部は反応管

の内壁に強固に付着していた。一方、炭化物中の残留塩素の割合は、0.52%であった。

【0045】実施例7

実施例1において、硬質ポリ塩化ビニル片と炭化物粉とを予混合する際に、120°Cに加熱して行った以外は同様にして、該硬質ポリ塩化ビニルの熱分解を実施した。

【0046】上記の処理で発生した分解排ガスは、ガス吸収瓶にて吸収・中和滴定を行い、塩化水素量を測定した結果、0.57gであった。

【0047】また、得られた炭化物は冷却後、重量測定し、更に蛍光X線分析によって残留塩素の分析を実施した。その結果、重量は1.2gであり、炭化物中の残留塩素の割合は、0.09%であった。

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有プラスチックを熱分解して炭化物を製造するに際し、該塩素含有プラスチックを塩素含有プラスチックの熱分解により得られる炭化物粉と混合した状態で熱分解に供することを特徴とする炭化物の製

造方法。

【請求項2】 热分解によって得られる炭化物を平均粒子径0.01~2mmの大きさに粉碎して塩素含有プラスチックと混合する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 塩素含有プラスチックと炭化物粉とを熱分解炉に供される前に予備混合する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 請求項1の塩素含有プラスチックの熱分解によって生成する塩化水素をエチレンとオキシクロリネーション反応せしめることを特徴とするエチレンジクロライドの製造方法。